云 南 植 物 研 究 3(3): 283—286, 1981
Acta Botanica Yunnanica

兰萼甲素和乙素的化学结构

许云龙 孙西昌* 孙汉董 林中文 王德祖

(中国科学院昆明植物研究所)

我们在研究唇形科香茶菜属植物的生理活性成分中，从东北产兰萼香茶菜〔*Rabdosia japonica* (Burm. f.) Hara var. *glaucocalyx* (Maxim.) Hara〕叶的乙醚提取物分到了两个新的二萜成分，定名为兰萼甲素和乙素 (glaucocalyxin A & B)，根据光谱和化学证据，其结构分别确定为Ⅰ和Ⅱ。

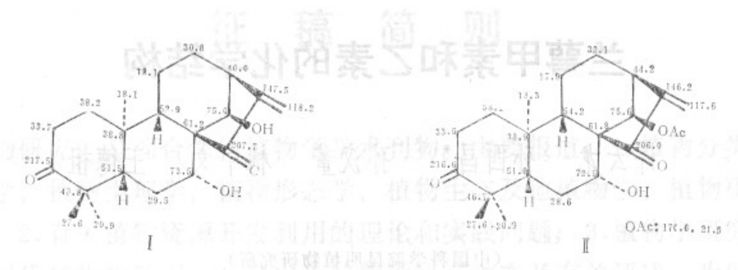
兰萼甲素具下列数据：$C_{20}H_{28}O_4$ (M^+332)；mp.220—222°C；$[\alpha]_D^{20}$-182.9° (C=0.246, $CHCl_3$)；UV λ_{max}^{EtoH}: 231nm (ε 7589)；IR ν_{max}^{Nujol}: 3230 (OH)，1727 (>CO)，1709，1649 (与环外次甲基共轭的五元环酮) cm^{-1}。其CMR数据表明存在三个甲基，五个次甲基，五个亚甲基，三个四取代碳，两个烯碳和两个羰基碳。(指定见结构式Ⅰ)。

上述数据和其PMR光谱中于δ6.16和5.43ppm的两个宽单峯和于δ1.10 (6H, s, 2×Me) 和1.15 (3H, s, Me)的三个叔甲基信号建议兰萼甲素具有香茶菜属二萜典型的15-氧-16-贝壳杉烯(ent-15-oxo-16-kaurene) 骨架[1]。其质谱中有与umbrosin A[2]相似的较强碎片离子峯m/z 194 ($C_{11}H_{14}O_3$) 和176 ($C_{11}H_{12}O_2$)，表明另一个羰基在A环。其PMR谱中有两个与羟基同碳的质子信号〔δ4.85 (1H, br s), 4.35 (1H, dd, J=6, 10Hz)〕，这两个仲羟基在室温下不被贝克曼试剂氧化，表明存在分子内氢键。δ4.85的质子信号，可假定为14α-H，由于与13α-H之间的双面夹角接近90°，所以不显示裂分；δ4.35的质子信号，可假定为7β-H，上述假定由生成了7,14-丙酮缩合物 (Ⅲ) 而得到证实。其CMR谱中C_4具有不寻常的低的化学位移 (δ46.8ppm)，说明C_4受到了邻位羰基的去屏蔽效应，可知A环羰基在C_3位，与文献值[3]相一致。至此，兰萼甲素的结构可用Ⅰ式表示。

兰萼乙素Ⅱ：$C_{22}H_{30}O_5$ (M^+374)；mp.190—192°C；$[\alpha]_D^{20}$-127.9° (C=0.203, $CHCl_3$)；UV λ_{max}^{EtoH}: 232 nm (ε7885)；IR ν_{max}^{Nujol}: 3510, 1735, 1723, 1700, 1640, 1240 cm^{-1}；其PMR谱中除了δ4.85 (Ⅰ) 的宽单峯向低场位移至δ5.95，以及于δ2.00出现了一个乙酰氧基信号外，其余与兰萼甲素极为相似。因此，可以认为兰萼乙素是兰萼甲素的14-乙酰化物。把兰萼甲素和兰萼乙素分别乙酰化，得到相同的乙酰化

* 中国科学院林业土壤研究所

物Ⅳ，从而证实了两者的相互关系。由于14β-羟基变成乙酰氧基后，分子内氢键已不复存在，所以兰萼乙素在室温下可被贝克曼试剂氧化为三酮Ⅴ，δ4.20ppm（1H, dd, J＝6，10Hz）的7β-H信号消失。综上事实，兰萼乙素可用Ⅱ式表示。



兰萼甲素CMR数据（δ/ppm）（以$CDCl_3$＋CH_3OH为溶剂）　　兰萼乙素CMR数据（δ/ppm）（以$CDCl_3$为溶剂）

Ⅲ　　Ⅳ　　Ⅴ

实　验

熔点用 kofler 显微熔点仪测定，未校正。薄层层析用硅胶G硬板，以氯仿：＝7：3丙酮展开，1：1硫酸水液喷雾后烘烤显色。紫外光谱用 UV-210 型仪测定。红外光谱用IR-450 型仪测定。核磁共振谱用 Brucker WH-90 型仪测定，以TMS 为内标。质谱用MAT311A 型仪测定。

六公斤兰萼香茶菜叶粉（1979年7月采自辽宁千山和沈阳东陵）用乙醚于索氏提取器中回流提取，回收乙醚得绿棕褐色乙醚抽提物。以5升甲醇溶解，活性碳（150克×3）回流脱色得淡棕红色透明溶液，回收溶剂至干得181克琥珀色粘稠状总抽出物。抽出物用石油醚（bp.60—90°C）处理，得一甾醇（1.1克）（结构待报）；取一小部分石油醚不溶部分过中性氧化铝柱，以苯洗脱，依次得到兰萼乙素2.8克，兰萼甲素2.1克。

1.兰萼甲素：以乙酸乙酯重结晶得无色针晶，mp.220—222°C，$[\alpha]_D^{20}$-182.9（C＝0.246，$CHCl_3$）；$C_{20}H_{28}O_4$，计算值：C，72.26；H，8.49；M，332；实测值：C，71.98；H，8.56；M^+，332。UV λ_{max}^{EtOH}：231 nm（ε7589）；IR ν_{max}^{Nujol}：3230，1727，1709，1649，1250，1126，1082，944，721cm^{-1}。MS m/z，332（M^+），315（M^+-OH），314（M^+-H_2O），299（M^+-H_2O-CH_3），296（M^+-$2H_2O$），286，281（M^+-$2H_2O$-CH_3），271，257，253，243，229，215，201，194（M^+-A环），176

(M^+-A环-H_2O), 163, 158 (M^+-A环-$2H_2O$), 153, 148, 138 (A环, $C_9H_{14}O$), 135, 133, 131, 123, 121……。PMR δ ($CDCl_3$)：1.10 (6H, s, 2×Me), 1.15 (3H, s, Me), 3.10 (1H, m, 13α-H), 4.35 (1H, dd, J＝6, 10Hz, 7β-H), 4.45 (2H, br s, 可被D_2O交换, 2×OH), 4.85 (1H, br s, 14α-H), 5.43和6.16 (各1H, br s, 17-H_2)。CMR数据及指定见Ⅰ式。

2.兰萼乙素：以乙酸乙酯-石油醚重结晶得白色粒晶，mp. 190—192°C, $[\alpha]_D^{20}$-127.9° (C＝0.203, $CHCl_3$), $C_{22}H_{30}O_5$，计算值：C, 70.56; H, 8.08; M, 374; 实测值：C, 69.50; H, 8.05; M^+, 374。UV λ_{max}^{EtOH}：232 nm (ε7885); IR ν_{max}^{Nujol}：3510, 1735, 1723, 1700, 1640, 1240, 1080, 1026, 934, 720 cm^{-1}。MS m/z：374 (M^+), 356 (M^+-H_2O), 332 (M^+-Ketene), 315 (M^+-OAc), 314 (M^+-HOAc), 299 (M^+-HOAc-CH_3), 296 (M^+-HOAc-H_2O), 286, 281 (M^+-HOAc-H_2O-CH_3), 271, 268, 260, 253, 243, 229, 215, 201, 194 (M^+-Ketene-A环), 187, 176, (M^+-HOAc-A环), 163, 148, 138 (A环, $C_9H_{14}O$), 137, 135, 134, 121……。PMR δ ($CDCl_3$)：1.10, 1.12, 1.21 (各3H, s, 3×Me), 2.00 (3H, s, OAc), 3.13 (1H, m, 13α-H), 4.20 (1H, dd, J＝6, 10Hz, 7β-H), 5.95 (1H, br s, 14α-H), 5.43和6.18 (各1H, br s, 17-H_2)。CMR 数据及指定见Ⅱ式。

3.兰萼甲素丙酮缩合物Ⅲ的制备：溶200毫克兰萼甲素于20毫升无水丙酮中，加入2克无水 $CuSO_4$ 在水浴上回流七天，薄层检查已缩合完全，常法处理得210毫克无色针晶Ⅲ。mp. 229°C, $C_{23}H_{32}O_4$, UV λ_{max}^{EtOH}：231.5 nm (ε8240); IR ν_{max}^{Nujol}：1737, 1720, 1653, 1255, 1200, 1163, 1120, 997, 936 cm^{-1}。PMR δ ($CDCl_3$)：1.08, 1.12, 1.21 (各3H, s, 3×Me), 1.25, 1.60 (各3H, s, $\genfrac{}{}{0pt}{}{-O}{-O}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{Me}{Me}$), 3.08 (1H, m, 13α-H), 4.22 (1H, dd, J＝8, 11Hz, 7β-H), 4.60 (1H br s, 14α-H), 5.41和6.18 (各1H, br s, 17-H_2)。

4.兰萼甲素和乙素的乙酸酯Ⅳ的制备：兰萼甲素和乙素各100毫克分别用3毫升乙酐-吡啶 (V/V, 1：1) 室温下乙酰化，放置过夜，常法处理。得到的乙酰化物薄层检查 R_f 值相同，熔点一致，混合熔点不下降，IR 光谱完全重合。都得到了相同的乙酰物Ⅳ。mp. 82—84°C; $C_{24}H_{32}O_6$; UV λ_{max}^{EtOH}：231.5 nm (ε2665); IR ν_{max}^{KBr}：2950, 2870, 1737, 1730, 1705, 1646, 1460, 1384, 1367, 1250, 1056, 1043, 940, 883 cm^{-1}。PMR δ ($CDCl_3$)：1.08, 1.12, 1.22 (各3H, s, 3×Me), 1.97, 2.05(各3H, s, 2×OAc), 3.10 (1H, m, 13α-H), 5.27 (1H, dd, J＝6, 10Hz, 7β-H), 5.97 (1H, br s, 14α-H), 5.43和6.16 (各1H, br s. 17-H_2)。

5.三酮Ⅴ的制备：溶100毫克兰萼乙素于10毫升丙酮中，室温搅拌下缓慢滴加贝克曼氧化剂至不再被还原为止，放置一夜后，滴加甲醇以破坏过量的氧化剂，常法处理得91毫克三酮 (Ⅴ)。mp. 80°C, $C_{22}H_{28}O_5$, UV λ_{max}^{EtOH}：230 nm (ε4994), IR λ_{max}^{Nujol}：1740, 1705, 1648, 1240, 1225, 1190, 1040, 1015, 725 cm^{-1}。PMR δ ($CDCl_3$)：1.07 (6H, s, 2×Me), 1.47 (3H, s, Me), 1.98 (3H, s, OAc) 3.18 (1H, m, 13α-H), 5.78 (1H, br s, 14α-H), 5.46和6.21 (各1H, br s, 17-H_2)。CMR数据及指定另文报导。

致谢：本研究得到周俊同志的指导，丁靖凯同志参与核磁讨论，本室仪器分析组进行紫外、红外、核磁和元素分析等各项测定，作者在此统表谢意。作者与藤多教授（日本德岛大学药学部）的通信中得知，兰萼甲素，藤多教授也从日本香茶菜 Rabdosia umbrosa (Maxim.) Hara var. leucanta (Murai) Hara f. kameba (Okuyama ex Ohwi) Hara中分离到了。

参 考 文 献

〔1〕 Eiichi Fujita et al.,1976; Heterocycles, 5, 793—838.

〔2〕 Isao Kubo et al., 1974; Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 1277—9.

〔3〕 James. R. Hanson et al., 1976; J. C. S. Perkin 1, 114—7.

CHEMICAL STRUCTURES OF GLAUCOCALYXIN A AND B

Xu Yun-long Sun Xi-chang* Sun Han-dong Lin Zhong-wen Wang De-zu

(Kunming Institute of Botany, The Academy of Sciences of China)

**(Institute of Forestry and Soil Science, Chinese Academy of Sciences)*

ABSTRACT

Two new diterpenoids having an ent-kaurene-skeleton, glaucocalyxin A and B, have been isolated from the ethereal extract of the leaves of *Rabdosia japonica* (Burm. f.) Hara var. *glaucocalyx* (Maxim.) Hara (Labiatae) collected in the Northeast of China. Their structures were established (7R, 14R)-ent-7, 14-dihydroxy- (-)-kaur-16-en-3, 15-dione (Ⅰ) and its 14-monoacetate (Ⅱ) by spectroscopic and chemical evidences, respectively.